









**Composition, particularly for cosmetics and pharmaceuticals, containing star shaped polymers, the polymers themselves and their use**

**Patent number:** EP1043345  
**Publication date:** 2000-10-11  
**Inventor:** MOUGIN NATHALIE (FR)  
**Applicant:** OREAL (FR)  
**Classification:**  
- **international:** C08F293/00; C08G81/02; A61K7/02  
- **european:** A61K8/81K4; A61Q19/00; A61Q19/08; C08F293/00  
**Application number:** EP20000400584 20000303  
**Priority number(s):** FR19990004256 19990406

**Also published as:**

 US6692733 (B1)  
 FR2791988 (A1)  
 CA2304389 (A1)  
 EP1043345 (B1)

**Cited documents:**

 WO8600626  
 US5804664  
 DE19602540  
 DE4328004

**Abstract of EP1043345**

Polymers (I) having a star structure and cosmetic or pharmaceutical compositions containing them. The polymers are of formula  $A-((M1)p1-(M2)p2.....(Mj)pj)_n$  (I) A = a multifunctional center, having a functionality of n; n = an integer of 2 or more;  $-((M1)p1-(M2)p2.....(Mj)pj)$  = a polymeric chain comprising polymerized monomers  $M_i$  which may be the same or different having a polymerization index  $p_j$ , each branch being the same or different and being linked covalently to the center A; i = 1 or more; and  $p_j$  = 2 or more. The polymer comprising one or more monomers  $M_i$  of which the corresponding homopolymer has a glass transition temperature, T of 10 degrees C or more, preferably over 20 degrees C, the monomers  $M_i$  comprising at least 45 % of the final polymer, especially 75 90 % by weight.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 043 345 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
11.10.2000 Bulletin 2000/41

(51) Int Cl.7: **C08F 293/00, C08G 81/02,  
A61K 7/02**

(21) Numéro de dépôt: **00400584.9**

(22) Date de dépôt: **03.03.2000**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(72) Inventeur: **Mougin, Nathalie**  
**75011 Paris (FR)**

(74) Mandataire: **Dodin, Catherine**  
**L'Oreal-D.P.I.,**  
**6, rue Bertrand Sincholle**  
**92585 Cllichy Cédex (FR)**

(30) Priorité: **06.04.1999 FR 9904256**

(71) Demandeur: **L'OREAL**  
**75008 Paris (FR)**

(54) **Composition notamment cosmétique ou pharmaceutique comprenant des polymères ayant une structure en étoiles, lesdits polymères et leur utilisation**

(57) La présente invention a trait à une composition, notamment cosmétique, comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un polymère de structure ordonnée bien particulière. Ces composi-

tions trouvent une application particulière dans le domaine du soin de la peau, notamment du visage, et plus spécialement pour le traitement, c'est-à-dire la diminution, l'effacement et/ou le lissage des rides et/ou ridules de la peau.

**EP 1 043 345 A1**

## Description

**[0001]** La présente invention a trait à une composition, notamment cosmétique, comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un polymère de structure ordonnée bien particulière. Ces compositions trouvent une application particulière dans le domaine du soin de la peau, notamment du visage, et plus spécialement pour le traitement, c'est-à-dire la diminution, l'effacement et/ou le lissage des rides et/ou ridules de la peau des êtres humains.

**[0002]** Au cours du processus de vieillissement, il apparaît différents signes caractéristiques sur la peau tels que l'apparition de ridules et/ou de rides, en augmentation avec l'âge. On constate en particulier une désorganisation du "grain" de la peau, c'est-à-dire que le micro-relief est moins régulier et présente un caractère anisotrope.

**[0003]** Il est connu de traiter ces signes du vieillissement en utilisant des compositions contenant des actifs capables de lutter contre le vieillissement, tels que les  $\alpha$ -hydroxyacides, les  $\beta$ -hydroxyacides et les rétinoïdes. Ces actifs agissent sur les rides en éliminant les cellules mortes de la peau et en accélérant le processus de renouvellement cellulaire. Toutefois, ces actifs présentent l'inconvénient de n'être efficaces pour le traitement des rides qu'après un certain temps d'application. Or, on cherche de plus en plus à obtenir un effet immédiat, conduisant rapidement à un lissage des rides et/ou ridules et à la disparition, même temporaire, des marques de fatigue.

**[0004]** Il a alors notamment été proposé d'utiliser une dispersion aqueuse de particules de polymère comme agent tenseur de la peau, conduisant à un camouflage des rides par lissage de la peau.

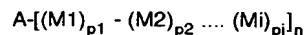
Toutefois, ces compositions se présentent toujours sous forme aqueuse, ce qui peut entraîner, d'une part, des problèmes bactériologiques, et surtout, d'autre part, un démaquillage trop aisé en présence d'eau. En effet, il n'est pas possible, avec cette solution, de préparer une composition présentant une bonne rémanence à l'eau.

**[0005]** La demanderesse a constaté que, de façon surprenante, et inattendue, l'utilisation de polymères bien particuliers, présentant une structure ordonnée spécifique, pouvait permettre l'obtention d'une composition susceptible d'être appliquée sur la peau et qui pouvait permettre d'améliorer le 'camouflage' et/ou d'estomper les rides et/ou ridules déjà formées.

En effet, les polymères mis en oeuvre dans la présente invention ont des caractéristiques physiques bien déterminées et constituent des agents tenseurs particulièrement efficaces. On entend par « agent tenseur » des composés susceptibles d'avoir un effet tenseur, c'est-à-dire pouvant tendre la peau et, par cet effet de tension, lisser la peau et y faire diminuer voire disparaître de façon immédiate les rides et les ridules.

**[0006]** Par ailleurs, les compositions ainsi obtenues présentent une bonne rémanence à l'eau.

**[0007]** Ainsi, un objet de la présente invention est un polymère de structure en "étoiles" représentée par la formule suivante (I):



dans laquelle :

- A représente un centre multifonctionnel, de fonctionnalité "n", n étant un entier supérieur ou égal à 2,
- $[(M1)_{p1} - (M2)_{p2} \dots (Mi)_{pj}]$  représente une chaîne polymérique, aussi appelée "branche", constituée de monomères  $Mi$  polymérisés, identiques ou différents, ayant un indice de polymérisation  $pj$ , chaque branche étant identique ou différente, et étant greffée de manière covalente sur ledit centre A,
- $i$  étant supérieur ou égal à 1, et  $pj$  étant supérieur ou égal à 2;

ledit polymère comprenant un ou plusieurs monomères  $Mi$  dont l'homopolymère correspondant présente une  $Tg$  supérieure ou égale à environ  $10^\circ C$ , de préférence supérieure ou égale à  $15^\circ C$ , et encore mieux supérieure ou égale à  $20^\circ C$ ;

- ce ou ces monomères  $Mi$  étant présents, dans le polymère final, en une quantité minimale d'environ 45% en poids, de préférence en une quantité comprise entre 55 et 99% en poids, et encore mieux en une quantité de 75-90% en poids, par rapport au poids total de monomères.

**[0008]** Un autre objet de l'invention est une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un polymère tel que ci-dessus.

**[0009]** Un autre objet de l'invention est un procédé de traitement cosmétique de la peau du visage, du cou, des mains et/ou du corps, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur ceux-ci une composition cosmétique telle que ci-dessus.

**[0010]** Un autre objet de l'invention est un procédé de traitement cosmétique d'une peau ridée consistant à appliquer sur celle-ci une composition cosmétique telle que ci-dessus, en une quantité efficace pour estomper la ride ou la ridule par effet tenseur.

**[0011]** Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'au moins un polymère tel que ci-dessus, dans une composition cosmétique ou pour la préparation d'une composition pharmaceutique pour diminuer, effacer, camoufler et/ou estomper les rides et/ou les ridules de la peau.

**[0012]** Les compositions selon l'invention présentent une texture légère et sont très confortables à porter tout au long de la journée. Elles permettent l'obtention d'un film de très bonne tenue, mou, souple, élastique et flexible sur la peau; il suit les mouvements du support sur lequel il est déposé, sans se craqueler et/ou se décoller.

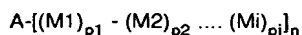
Il adhère notamment parfaitement sur la peau du visage.

Les compositions selon l'invention sont facilement applicables et s'étalent aisément. Elles permettent d'estomper immédiatement après application les rides et les ridules à la surface de la peau.

Les compositions de l'invention peuvent notamment être appliquées sur le visage et/ou sur le cou, notamment sur le décolleté.

Les compositions peuvent être aisément démaquillées, par exemple à l'aide d'un démaquillant usuel notamment à base huileuse.

**[0013]** La composition selon l'invention comprend donc un polymère dont la structure en "étoiles" peut être illustrée, de manière générale, par la formule suivante (I) :



dans laquelle :

- A représente un centre multifonctionnel, de fonctionnalité "n", n étant un entier supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 4 et 10,
- $[(M1)_{p1} - (M2)_{p2} \dots (Mi)_{pj}]$  représente une chaîne polymérique, aussi appelée "branche", constituée de monomères  $M_i$  polymérisés, identiques ou différents, ayant un indice de polymérisation  $p_i$ , chaque branche étant identique ou différente, et étant greffée de manière covalente sur ledit centre A;
- i étant supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 2 et 10;
- $p_j$  étant supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 10 et 20 000.

**[0014]** De préférence, les chaînes polymériques se présentent sous forme de blocs, de masse moléculaire supérieure ou égale à 500, pouvant aller jusqu'à 2 000 000.

**[0015]** Dans un mode de réalisation préférée, le polymère utilisé dans le cadre de la présente invention peut être obtenu par polymérisation radicalaire contrôlée, également appelée polymérisation radicalaire "vivante". Cette technique permet notamment de surmonter les limitations inhérentes à la polymérisation radicalaire classique, c'est-à-dire qu'elle permet notamment de contrôler la longueur des chaînes du polymère formé, et de ce fait d'obtenir des structures blocs.

La polymérisation radicalaire contrôlée permet de réduire les réactions de désactivation de l'espèce radicalaire en croissance, en particulier l'étape de terminaison, réactions qui, dans la polymérisation radicalaire classique, interrompent la croissance de la chaîne polymérique, de façon irréversible et sans contrôle.

Afin de diminuer la probabilité des réactions de terminaison, il a été proposé de bloquer, de façon transitoire et réversible, l'espèce radicalaire en croissance, en for-

mant des espèces actives dites "dormantes" à l'aide de liaison de faible énergie de dissociation.

**[0016]** En particulier, on peut citer la possibilité d'utiliser des liaisons de type C-ONR (par réaction avec un nitroxy); ceci est notamment illustré par l'article "Synthesis of nitroxy-functionalized polybutadiene by anionic polymerization using a nitroxy-functionalized terminator", publié dans Macromolecules 1997, volume 30, pp. 4238-4242.

**[0017]** On peut également citer la possibilité d'utiliser des liaisons de type C-halogénure (en présence de complexe métal/ligand). On parle alors de polymérisation radicalaire par transfert d'atomes, aussi connue sous l'abréviation ATRP. Ce type de polymérisation se traduit par un contrôle de la masse des polymères formés et par un faible indice de polydispersité en poids des chaînes.

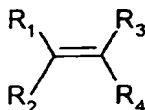
D'une manière générale, la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes s'effectue par polymérisation :

- d'un ou plusieurs monomères polymérisables radicalairement, en présence
- d'un initiateur ayant au moins un atome ou un groupe radicalairement transférable,
- d'un composé comprenant un métal de transition, susceptible de participer à une étape de réduction avec l'initiateur et une chaîne polymérique "dormante", et
- d'un ligand, pouvant être choisi parmi les composés comprenant un atome d'azote (N), d'oxygène (O), de phosphore (P) ou de soufre (S), susceptibles de se coordonner par une liaison  $\sigma$  audit composé comprenant un métal de transition, ou parmi les composés comprenant un atome de carbone susceptibles de se coordonner par une liaison  $\pi$  ou  $\sigma$  audit composé comprenant un métal de transition, la formation de liaisons directes entre ledit composé comprenant un métal de transition et le polymère en formation étant évitées.

Ce procédé est en particulier illustré dans la demande WO97/18247, dont l'homme du métier pourra tirer enseignement pour préparer les polymères entrant dans le cadre de la présente invention.

**[0018]** La nature et la quantité des monomères, initiateur(s), composé(s) comprenant le métal de transition et ligand(s) seront choisies par l'homme du métier sur la base de ses connaissances générales, en fonction du résultat recherché.

**[0019]** En particulier, les monomères "M" peuvent être choisis, seuls ou en mélange, parmi les composés à insaturation éthylénique, radicalairement polymérisables, répondant à la formule :



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  sont, indépendamment les uns des autres, choisis parmi:

- un atome d'hydrogène;
- un atome d'halogène;
- un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, de préférence 1-6, plus préférentiellement 1-4, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes et/ou un ou plusieurs radicaux -OH;
- un radical alcényle ou alkynyle, linéaire ou ramifié, ayant 2 à 10, de préférence 2-6, plus préférentiellement 2-4, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes;
- un radical hydrocarboné cyclique (cycloalkyle) ayant 3 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, d'azote, de soufre, d'oxygène;
- un radical choisi parmi CN,  $C(=Y)R^5$ ,  $C(=Y)NR^6R^7$ ,  $YC(=Y)R^5$ ,  $NC(=Y)R^5$  cyclique,  $SOR^5$ ,  $SO_2R^5$ ,  $OSO_2R^5$ ,  $NR^6SO_2R^5$ ,  $PR^5_2$ ,  $P(=Y)R^5_2$ ,  $YPR^5_2$ ,  $YP(=Y)R^5_2$ ,  $NR^6_2$  qui peut être quaternisé avec un groupe additionnel  $R^8$ , aryle et hétérocyclyle. avec :
  - Y représente O, S ou  $NR^8$  (de préférence O),
  - $R^5$  représente un radical alkyle, alkylthio, alcoxy, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone; un radical OH; un radical OM' avec M' = métal alcalin; un radical aryloxy ou un radical heterocyclyloxy;
  - $R^6$  et  $R^7$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, H ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone; étant donné que  $R^6$  et  $R^7$  peuvent être joints pour former un groupe alkylène ayant 2-7, de préférence 2-5, atomes de carbone;
  - $R^8$  représente H; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone ou un radical aryle;
- un radical -COOR dans lequel R est un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, de préférence 1-6, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes;

- un radical -CONHR' dans lequel R' est l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, de préférence 1-6, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes, azotes et/ou oxygènes;
- un radical -OCOR\* dans lequel R\* est l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes, azotes et/ou oxygènes;
- un radical comprenant au moins un atome de silicium, et notamment des radicaux tels que : un radical -R-siloxane; un radical -CONHR-siloxane; un radical -COOR-siloxane ou un radical -OCO-R-siloxane, dans lesquels R est un radical alkyle, alkylthio, alcoxy, aryloxy ou hétérocycloxy, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone.

**[0020]** Par siloxane, on entend un composé comprenant des motifs  $(-SiR^aR^bO-)_n$ , dans lesquels  $R^a$  et  $R^b$  peuvent représenter, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène; un halogène; un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant 1 à 36 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes, azotes et/ou oxygènes; un radical hydrocarboné cyclique ayant 1 à 20 atomes de carbone; n étant supérieur ou égal à 1.

Notamment on peut citer les polydiméthylsiloxanes (PDMS) comprenant 1 à 200, de préférence moins de 100, motifs de répétition.

**[0021]** Par ailleurs,  $R^1$  et  $R^3$  peuvent être reliés entre eux de manière à former un cycle de formule  $(CH_2)_n$ , qui peut être substitué par un ou plusieurs halogènes et/ou oxygènes et/ou azote, et/ou par des radicaux alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone.

**[0022]** Par 'aryle' ou 'hétérocyclyle' on entend la définition communément comprise par l'homme du métier et qui peut être illustrée par l'art antérieur W097/18247.

**[0023]** De préférence, on peut choisir les monomères M dans le groupe constitué par :

- les esters acryliques ou méthacryliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'alcools aromatiques, de préférence en  $C_1-C_{20}$  tel que le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle ;
- les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  tels que le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle ou le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle;
- les (méth)acrylates d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol, de polyéthylèneglycol, à extrémité hydroxyle ou éther;
- les esters vinyliques, allyliques ou méthallyliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou

- ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou cycliques en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et/ou d'alcools aromatiques, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tels que l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le benzoate de vinyle, le tertio-butyl benzoate de vinyle ;
- la N-vinylpyrrolidone; la vinylcaprolactame; les vinyl N-alkylpyrroles ayant 1 à 6 atomes de carbone; les vinyl-oxazoles; les vinyl-thiazoles; les vinylpyrrolidines; les vinylimidazoles; les vinyl cétones;
  - les amides (méth)acryliques obtenues à partir d'amines aliphatiques, linéaires, ramifiées, cycliques et/ou d'amines aromatiques, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> telles que le tertibutylacrylamide; les (méth)acrylamides tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, les dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) (méth)acrylamides ;
  - les oléfines tels que l'éthylène, le propylène, le styrène ou le styrène substitué;
  - les monomères acryliques ou vinyliques fluorés ou perfluorés, notamment les esters (méth)acryliques à motifs perfluoroalkyle;
  - les monomères comportant une fonction amine sous forme libre ou bien partiellement ou totalement neutralisée ou bien partiellement ou totalement quaternisée tels que le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, le diméthylaminoéthyl méthacrylamide, la vinylamine, la vinylpyridine, le chlorure de diallyldiméthylammonium;
  - les carboxybétaines ou les sulfobétaines obtenues par quaternisation partielle ou totale de monomères à insaturation éthylénique comportant une fonction amine par des sels de sodium d'acide carboxylique à halogénure mobile (chloroacétate de sodium par exemple) ou par des sulfones cycliques (propane sulfone);
  - les (méth)acrylates ou (méth)acrylamides siliconés, notamment les esters(méth)acryliques à motifs siloxane;
  - leurs mélanges.

[0024] Les monomères particulièrement préférés sont choisis parmi :

- les esters (méth)acryliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>;
- les esters (méth)acryliques en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> à motifs perfluoroalkyle;
- les esters(méth)acryliques en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> à motifs siloxane;
- les amides (méth)acryliques obtenues à partir d'amines aliphatiques, linéaires, ramifiées, cycliques et/ou d'amines aromatiques, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> telles que le tertibutylacrylamide; les (méth)acrylamides tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, les dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) (méth)acrylamides ;
- les esters vinyliques, allyliques ou méthallyliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou cycliques en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;

- la vinylcaprolactame ;
- le styrène éventuellement substitué;
- leurs mélanges.

5 [0025] Dans le cadre de la présente invention, l'initiateur peut être tout composé, notamment moléculaire ou polymérique, ayant au moins deux atomes et/ou groupes radicalairement transférables par polymérisation. Notamment, l'initiateur peut être un oligomère ou un polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire, par polycondensation, par polymérisation anionique ou cationique, ou par ouverture de cycles. Lesdits atomes et/ou groupes transférables peuvent être situés aux extrémités de la chaîne polymérique ou le long du squelette.

15 [0026] En particulier, on peut citer les composés correspondant à l'une des formules suivantes :

- R<sup>11</sup>CO-X
- R<sup>11</sup><sub>x</sub> R<sup>12</sup><sub>y</sub> R<sup>13</sup><sub>z</sub> C-(RX)<sub>t</sub>, dans laquelle x, y et z représentent un entier allant de 0 à 4, t un entier allant de 1 à 4, et x+y+z= 4-t;
- R<sup>13</sup><sub>x</sub> C<sub>6</sub>-(RX)<sub>y</sub> (cycle à 6 carbones, saturé) dans laquelle x représente un entier allant de 7 à 11, y représente un entier allant de 1 à 5, et x+y= 12 ;
- R<sup>13</sup><sub>x</sub> C<sub>6</sub>-(RX)<sub>y</sub> (cycle à 6 carbones, insaturé) dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 5, y représente un entier allant de 1 à 6, et x+y= 6;
- -(R<sup>11</sup>)(R<sup>12</sup>)(R<sup>13</sup>) C-(RX)-]<sub>n</sub>, dans laquelle n est supérieur ou égal à 1; cyclique ou linéaire;
- -(R<sup>12</sup>)<sub>x</sub> C<sub>6</sub>(RX)<sub>y</sub>- R<sup>11</sup>-]<sub>n</sub>, dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 6, y représente un entier allant de 1 à 6, et n est supérieur ou égal à 1, avec x+y=4 ou 6; cyclique ou linéaire;
- -(R<sup>12</sup>)<sub>x</sub> C<sub>6</sub> (RX)<sub>y</sub>- R<sup>11</sup>-]<sub>n</sub>, dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 12, y représente un entier allant de 1 à 12, et n est supérieur ou égal à 1, avec x+y=10 ou 12; cyclique ou linéaire;
- R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>R<sup>13</sup>Si-X
- -[OSi (R<sup>11</sup>)<sub>x</sub>(RX)<sub>y</sub>]<sub>n</sub>, cyclique ou linéaire, dans laquelle x et y représentent un entier allant de 0 à 2, et n est supérieur ou égal à 1, avec x+y=2;
- R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>N-X
- R<sup>11</sup>N-X<sub>2</sub>
- (R<sup>11</sup>)<sub>x</sub>P(O)<sub>y</sub>-X<sub>3-x</sub> dans laquelle x et y représentent des entiers allant de 0 à 2, et x+y = 5;

- $(R^{11}O)_xP(O)_yX_{3-x}$  dans laquelle x et y représentent des entiers allant de 0 à 2, et  $x+y=5$ ;
- $[(R^{11})_xN_2P(O)_x(O-RX)_y]_n$ , cyclique ou linéaire, dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 4, y représente un entier allant de 1 à 5, z représente un entier allant de 0 à 2 et t représente un entier allant de 0 à 3, et n est supérieur ou égal à 1;

dans lesquelles :

- R,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  et  $R^{13}$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou d'halogène; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10 et plus préférentiellement 1-6 atomes de carbone; un radical cycloalkyle ayant 3-8 atomes de carbone; un radical  $-C(=Y)R^5$ ,  $-C(=Y)NR^6R^7$  ou  $-R^8_3Si$  (voir les définitions de  $R^5$  à  $R^8$  ci-dessus);  $-COCl$ ,  $-OH$ ,  $-CN$ , un radical alkényle ou alkynyle ayant 2-20, de préférence 2-6, atomes de carbone; un radical oxiranyle, glycidyle, alkylène ou alkénylène substitué avec un oxiranyle ou un glycidyle; un radical aryle, heterocyclyle, aralkyle, aralkényle; un radical alkyle ayant 1-6 atomes de carbone dans lequel tout ou partie des atomes d'hydrogène sont substitués soit par des atomes d'halogènes tels que fluor, chlore ou brome, soit par un groupe alcoxy ayant 1-4 atomes de carbone ou par un radical aryle, heterocyclyle,  $-C(=Y)R^5$ ,  $-C(=Y)NR^6R^7$ , oxiranyle, glycidyle;
- X représente un atome d'halogène tel que Cl, Br, I, ou un radical  $-OR'$ ,  $-SR$ ,  $-SeR$ ,  $-OC(=O)R'$ ,  $-OP(=O)R'$ ,  $-OP(=O)(OR')_2$ ,  $-OP(=O)OR'$ ,  $-O-NR'_2$ ,  $-S-C(=S)NR'_2$ ,  $-CN$ ,  $-NC$ ,  $-SCN$ ,  $-CNS$ ,  $-OCN$ ,  $-CNO$  et  $-N_3$ , dans lequel  $R'$  représente un radical alkyle ayant 1-20 atomes de carbone éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes notamment de fluor et/ou de chlore; et R représente un radical aryle ou alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10, atomes de carbone; le groupement  $-NR'_2$  pouvant en outre représenter un groupement cyclique, les deux groupes  $R'$  étant joints de manière à former un hétérocycle à 5, 6 ou 7 membres.

[0027] De préférence, X représente un atome d'halogène et notamment un atome de chlore ou de brome.

[0028] De préférence, on choisit l'initiateur parmi les composés de formule

- $R^{13}_x C_6(RX)_y$  (cycle à 6 carbones, saturé) dans laquelle x représente un entier allant de 7 à 11, y représente un entier allant de 1 à 5, et  $x+y=12$ ;
- $[-(R^{12})_x C_6(RX)_y - R^{11}-]_n$  dans laquelle x représente un entier allant de 0 à 6, y représente un entier allant

de 1 à 6, et n est supérieur ou égal à 1, avec  $x+y=4$  ou 6; cyclique ou linéaire; et

- $[-OSi(R^{11})_x(RX)_y]_n$ , cyclique ou linéaire, dans laquelle x et y représentent un entier allant de 0 à 2, et n est supérieur ou égal à 1, avec  $x+y=2$ .

[0029] En particulier, on peut citer comme initiateur, les composés suivants :

- l'octa-2-isobutyrylbromide-octatertiobutyl-calix(8) arène,
- l'octa-2-propionylbromide -octatertiobutyl-calix(8) arène, et
- l'hexakis  $\alpha$ -bromométhylbenzène.

[0030] Le composé comprenant un métal de transition, susceptible de participer à une étape de réduction avec l'initiateur et une chaîne polymérique "dormante", peut être choisi parmi ceux qui correspondent à la formule  $M^{n+}X'_n$ , dans laquelle :

- M peut être choisi parmi Cu, Au, Ag, Hg, Ni, Pd, Pt, Rh, Co, Ir, Fe, Ru, Os, Re, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta et Zn,
- $X'$  peut représenter un halogène (brome ou chlore notamment), OH,  $(O)_{1/2}$ , un radical alcoxy ayant 1-6 atomes de carbone,  $(SO_4)_{1/2}$ ,  $(PO_4)_{1/3}$ ,  $(HPO_4)_{1/2}$ ,  $(H_2PO_4)$ , un radical triflate, hexafluorophosphate, methanesulfonate, arylsulfonate, SeR, CN, NC, SCN, CNS, OCN, CNO,  $N_3$  et  $R'CO_2$ , dans lequel R représente un radical aryle ou alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10 atomes de carbone, et  $R'$  représente H ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-6 atomes de carbone, ou un radical aryle, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogènes notamment de fluor et/ou de chlore;
- n est la charge du métal.

[0031] De préférence, on choisit M représentant le cuivre ou le ruthénium, et  $X'$  représentant le brome ou le chlore.

En particulier, on peut citer le bromure de cuivre.

[0032] Parmi les ligands susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on peut citer les composés comprenant au moins un atome d'azote, d'oxygène, de phosphore et/ou de soufre, susceptibles de se coordonner par une liaison  $\sigma$  au composé comprenant un métal de transition.

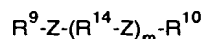
On peut aussi citer les composés comprenant au moins deux atomes de carbone susceptibles de se coordonner par une liaison  $\pi$  audit composé comprenant un métal de transition.

On peut encore citer les composés comprenant au moins un atome de carbone susceptibles de se coordonner par une liaison  $\sigma$  audit composé comprenant un métal de transition, mais qui ne forment pas de liaison

carbone-carbone avec le monomère lors de la polymérisation, c'est-à-dire qui ne participent pas à des réactions de  $\beta$ -addition avec les monomères.

On peut encore citer les composés susceptibles de se coordonner par une liaison  $\mu$  ou  $\eta$  audit composé comprenant un métal de transition.

[0033] Notamment, on peut citer les composés de formule :



dans laquelle :

- $R^9$  et  $R^{10}$  sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10 atomes de carbone; un radical aryle; un radical hétérocyclyle; un radical alkyle ayant 1-6 atomes de carbone substitué avec un radical alcoxy ayant 1-6 atomes de carbone ou un radical dialkylamino ayant 1-4 atomes de carbone ou un radical  $-C(=Y)R^5$  ou  $-C(=Y)NR^6R^7$  et/ou  $YC(=Y)R^8$  (voir les définitions de  $R^5$  à  $R^8$  et  $Y$  ci-dessus); étant donné que  $R^9$  et  $R^{10}$  peuvent être joints de manière à former un cycle, saturé ou insaturé;
- $R^{14}$  représente, indépendamment les uns des autres, un groupe divalent choisi parmi les alcanediyles ayant 2-4 atomes de carbone; les alkénylènes ayant 2-4 atomes de carbone; les cycloalcanediyles ayant 3-8 atomes de carbone; les cycloalkénediyles ayant 3-8 atomes de carbone; les arènediyles et les hétérocyclènes;
- $Z$  représente O, S,  $NR^{15}$  ou  $PR^{15}$  avec  $R^{15}$  représentant H; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone; un radical aryle; un radical hétérocyclyle; un radical alkyle ayant 1-6 atomes de carbone substitué avec un radical alcoxy ayant 1-6 atomes de carbone ou un radical dialkylamino ayant 1-4 atomes de carbone ou un radical  $-C(=Y)R^5$  ou  $-C(=Y)NR^6R^7$  et/ou  $YC(=Y)R^8$  (voir les définitions de  $R^5$  à  $R^8$  et  $Y$  ci-dessus);
- $m$  est compris entre 0 et 6.

[0034] On peut également citer les composés de formule :



dans laquelle :

- $R^{20}$  et  $R^{21}$  sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène; un atome d'halogène; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20, de préférence 1-10 atomes de carbone; un radical aryle; un radical hétérocyclyle; étant donné que  $R^{20}$  et  $R^{21}$  peuvent être joints de manière à former un cycle,

saturé ou insaturé; étant donné que chaque radical peut en outre être substitué avec un radical alkyle ayant 1-6 atomes de carbone, un radical alcoxy ayant 1-6 atomes de carbone ou un radical aryle;  $R^5$  et  $Y$  étant définis ci-dessus.

[0035] On peut encore citer comme ligands, le monoxyde de carbone; les porphyrines et les porphycènes, éventuellement substitués; l'éthylènediamine et le propylènediamine, éventuellement substitués; les multiamines avec amines tertiaires telles que le pentaméthyl-diéthylènetriamine; les aminoalcools tels que l'aminocéthanol et l'aminopropanol, éventuellement substitués; les glycols tels que l'éthylèneglycol ou le propylèneglycol, éventuellement substitués; les arènes tels que le benzène, éventuellement substitués; le cyclopentadiène, éventuellement substitué; les pyridines et bipyridines, éventuellement substituées; l'acétonitrile; la 1,10-phénanthroline; les cryptands et les éthers-couronnes; la spartéine.

[0036] Les ligands préférés sont choisis notamment parmi les pyridines et bipyridines, éventuellement substituées par des radicaux alkyls en C2-C15, en particulier en C6-C12, et notamment le radical nonyle; les multiamines avec amines tertiaires telles que la pentaméthyl-diéthylènetriamine.

[0037] La polymérisation des monomères, en présence de l'initiateur, du composé comprenant un métal de transition et du ligand qui joue le rôle d'activateur, conduit à l'obtention d'un polymère ayant une structure d'étoiles, qui peut être représentée par la formule (I) donnée ci-dessus, dans laquelle les monomères se sont polymérisés pour donner "n" chaînes polymériques, semblables ou différentes, toutes reliées à un centre multifonctionnel A qui dérive de l'initiateur.

[0038] On a constaté que pour atteindre le but poursuivi par la présente invention, c'est-à-dire obtenir une composition qui ne présente pas les inconvénients de l'art antérieur et qui soit en particulier confortable à appliquer et à porter, tout en permettant d'estomper les rides/rides, il était nécessaire de choisir un polymère répondant aux critères suivants :

- il doit comprendre un ou plusieurs monomères  $M_i$  dont l'homopolymère correspondant présente une  $T_g$  supérieure ou égale à environ 10°C, de préférence supérieure ou égale à 15°C, et encore mieux supérieure ou égale à 20°C;
- ce ou ces monomères  $M_i$  étant présents, dans le polymère final, en une quantité minimale d'environ 45% en poids, de préférence en une quantité comprise entre 55 et 99% en poids, et encore mieux en une quantité de 75-90% en poids, par rapport au poids total de monomères.

[0039] Il n'est pas nécessaire que le polymère comprenne d'autres monomères. Toutefois, il est possible qu'il comprenne en outre un ou



plusieurs monomères  $M_j$  dont l'homopolymère correspondant présente une  $T_g$  inférieure ou égale à environ  $10^\circ\text{C}$ , de préférence inférieure ou égale à  $5^\circ\text{C}$ , et encore mieux inférieure ou égale à  $0^\circ\text{C}$ .

Dans ce cas, ce ou ces monomères  $M_j$  sont présents, dans le polymère final, en une quantité maximale d'environ 55% en poids, de préférence en une quantité comprise entre 1 et 45% en poids, et encore mieux en une quantité de 10-25% en poids, par rapport au poids total de monomères.

[0040] La mesure de  $T_g$  (température de transition vitreuse) est effectuée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) selon la norme ASTM D3418-97.

[0041] Les polymères tels que définis dans la présente invention doivent être filmogènes ou peuvent être rendus filmogènes par addition d'un agent auxiliaire de filmification. Par filmogène, on entend que le polymère, après application sur un support et évaporation du solvant (aqueux ou organique) conduit à un film transparent et non craquelé.

[0042] Un tel agent auxiliaire de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et peut être notamment choisi parmi les agents plastifiants et/ou parmi les agents de coalescence. En particulier, on peut citer, seuls ou en mélange :

- les glycols et leurs dérivés tels que le diéthylène glycol éthyloxy, le diéthylène glycol méthoxy, le diéthylène glycol butoxy, le diéthylène glycol hexyloxy, l'éthylène glycol éthyloxy, l'éthylène glycol méthoxy, l'éthylène glycol butoxy, l'éthylène glycol hexyloxy;
- les esters de glycérol, tels que le diacétate de glycérol (diacétine) et le triacétate de glycérol (triacétine);
- les dérivés de propylène glycol et en particulier le propylène glycol phényloxy, le propylène glycol diacétate, le propylène glycol méthoxy, le propylène glycol éthyloxy, le propylène glycol butoxy, le dipropylène glycol méthoxy, le dipropylène glycol butoxy, le tripropylène glycol butoxy, le tripropylène glycol méthoxy;
- des esters d'acides notamment carboxyliques, tels que des citrates, des phthalates, des adipates, des carbonates, des tartrates, des phosphates, des sésquiterpènes;
- des dérivés oxyéthylés tels que les huiles oxyéthylées, notamment les huiles végétales telles que l'huile de ricin; les huiles de silicone oxyéthylées.

La quantité d'agent auxiliaire de filmification peut être choisie par l'homme du métier sur base de ses connaissances générales, de manière à un film ayant les propriétés mécaniques souhaitées, tout en conservant à la composition des propriétés cosmétiquement acceptables.

[0043] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, on choisit un polymère, éventuellement en association avec des agents auxiliaires de filmification, permettant l'obtention d'un film ayant la caractéristique physico-chimique suivante :

- une rétraction du stratum corneum isolé supérieure à environ 1 %, de préférence supérieure ou égale à 1,1 %, mesurée à l'aide d'un dermomètre, à  $30^\circ\text{C}$ , sous une humidité relative de 40%, pour une concentration de 7% de polymère dans un solvant tel que l'isododécane ou l'eau.

[0044] De préférence, le film présente également un module d'élasticité (module de Young) compris entre  $10^8$  et  $9 \cdot 10^9$  Pa (ou  $\text{N/m}^2$ ), de préférence compris entre  $5 \cdot 10^8$  et  $8,5 \cdot 10^9$  Pa, préférentiellement compris entre  $10^9$  et  $8 \cdot 10^9$  Pa.

Ceci correspond à un module d'élasticité supérieur, de préférence au moins 10 à 100 fois supérieur, à celui du stratum corneum; l'utilisation d'un polymère possédant un tel module de Young permet d'obtenir à la fois une efficacité immédiate et persistante et un bon confort dans l'effet tenseur, c'est-à-dire sans tiraillement excessif.

[0045] Les méthodes de mesure sont décrites avant les exemples.

[0046] Le pH de la composition est généralement voisin du pH de la peau, c'est-à-dire d'environ 5 à environ 8, et de préférence 5,5 à 6,5.

[0047] Les polymères tels que ci-dessus définis peuvent être présents dans le milieu sous forme dissoute ou en dispersion, dans une phase aqueuse, organique ou hydroorganique notamment alcoolique ou hydroalcoolique.

Lesdits polymères peuvent être présents dans les compositions selon l'invention en une quantité aisément déterminable par l'homme du métier selon l'application envisagée, et qui peut être comprise entre 1-95% en poids de matière sèche, par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 1,5-90% en poids et préférentiellement entre 2-50% en poids.

[0048] Les compositions notamment cosmétiques selon l'invention comprennent donc en outre un milieu physiologiquement acceptable, qui peut être choisi par l'homme du métier selon l'application envisagée.

[0049] Ce milieu peut comprendre une phase aqueuse et/ou une phase grasse. Il peut également être anhydre.

La phase aqueuse peut comprendre de l'eau et/ou une eau thermale et/ou une eau de source et/ou une eau minérale et/ou une eau florale.

Elle peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables ou bien un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables. Parmi ces solvants organiques, on peut citer :

- les alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tels que l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol ;
- les éthers tels que le diméthoxyéthane ;
- les cétones telles que l'acétone, la méthyléthylcétone ;
- les esters d'acide carboxylique inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> tels que l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle.

**[0050]** La phase grasse peut comprendre des huiles, volatiles ou non, des gommes et/ou des cires usuelles, d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique, seules ou en mélanges, et notamment :

- des huiles de silicone, volatiles ou non, linéaires, ramifiées ou cycliques, éventuellement organomodifiées; des silicones phénylées; des résines et des gommes de silicone liquides à température ambiante;
- des huiles minérales telles que l'huile de paraffine et de vaseline,
- des huiles d'origine animale telles que le perhydrosqualène, la lanoline;
- des huiles d'origine végétale telles que les triglycérides liquides, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de jojoba, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, d'avocat, d'amande douce, de ricin, les triglycérides des acides caprylique/caprique; l'huile d'olive, l'huile d'arachide, l'huile de colza, l'huile de coprah;
- des huiles de synthèse telles que l'huile de purcellin, les isoparaffines; les alcools gras; les esters d'acides gras;
- des huiles fluorées et perfluorées; des huiles de silicones fluorées;
- des cires choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues, telles que les cires de paraffine, les cires de polyéthylène, les cires de Carnauba, de Candellila; les cires d'abeilles; la cire de lanoline, les cires d'insectes de Chine, la cire de riz, la cire d'Ouricurry, la cire d'Alfa, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon, la cire de sumac, la cire de montan, les cires microcristallines, l'ozokérite, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch; les cires de silicone; leurs mélanges.

**[0051]** La composition peut en outre comprendre au moins un colorant hydrosoluble et/ou au moins un pigment, utilisés de manière usuelle dans le domaine de la cosmétique et du maquillage. Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu, destinées à colorer et/ou opacifier la composition. Les pigments peuvent être présents dans la composition à raison de 0-20% en poids de la composition finale, et de préférence à raison de 1-5%. Ils peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, de taille usuelle ou nano-

métrique. On peut citer, parmi les pigments et nanopigments minéraux, les oxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, et les laques de baryum, strontium, calcium, aluminium. Parmi les colorants hydrosolubles, on peut citer les colorants usuels du domaine considéré tels que le sel disodique de ponceau, le sel disodique du vert d'alizarine, le jaune de quinoléine, le sel trisodique d'amarante, le sel disodique de tartrazine, le sel monosodique de rhodamine, le sel disodique de fuchsine, la xanthophylle.

**[0052]** Par ailleurs, la composition selon l'invention peut contenir des adjuvants couramment utilisés dans les compositions cosmétiques ou pharmaceutiques, notamment destinées à une application topique. En particulier, ces compositions peuvent comprendre :

- des actifs cosmétiques et/ou pharmaceutiques tels que les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les émoullissants, les hydroxyacides, les agents anti-mousse, les hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les séquestrants, des filtres UV, des céramides; des agents anti-radicaux libres; des agents amincissants; des bactéricides; des antipelluculaires; des complexants; des absorbants d'odeur; des actifs de soin tels que des anti-acnéiques; des agents anti-chute des cheveux; des agents antifongiques ou antiseptiques; des anti-transpirants, des anti-bactériens;
- des charges, des nacres, des laques; des épaississants, des gélifiants; des polymères notamment fixants ou conditionneurs; des agents propulseurs, des agents alcalinisants ou acidifiants; des plastifiants; des tensioactifs;
- des polymères hydrophiles additionnels, tels que les alcools polyvinyliques et leurs copolymères; les polysaccharides ou les polymères cellulotiques; les protéines naturelles ou les polypeptides synthétiques;
- des polymères hydrosolubles.

**[0053]** Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels adjuvants, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

**[0054]** Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous différentes formes et en particulier sous forme d'émulsions huile-dans-eau, eau-dans-huile ou multiples, de consistance liquide ou semi-liquide du type lait, ou de consistance molle, semi-solide ou solide du type crème ou gel; de dispersions aqueuses, huileuses ou en milieu solvant de type lotion ou sérum; de solutions aqueuses, hydroalcooliques, huileuses ou en milieu solvant; de gels aqueux ou huileux; de microémulsions; de microcapsules; de microparticules ou de dis-

persions vésiculaires de type ionique ou non ionique; sous forme fluide, épaissie ou gélifiée, semi-solide, pâte souple; sous forme solide telle que de stick ou bâton.

**[0055]** Ainsi, lorsque la composition de l'invention est une émulsion, la proportion de la phase grasse peut aller de 5 à 80 % en poids, et de préférence de 5 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition. Les matières grasses, les émulsifiants et les coémulsifiants utilisés dans la composition sous forme d'émulsion sont choisis parmi ceux classiquement utilisés dans le domaine considéré. L'émulsifiant et le coémulsifiant peuvent être présents, dans la composition, en une proportion allant de 0,3 à 30 % en poids, et de préférence de 0,5 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition. Comme émulsifiants et coémulsifiants utilisables dans l'invention, on peut citer par exemple les esters d'acide gras et de polyéthylène glycol tels que le stéarate de PEG-50 et le stéarate de PEG-40, et les esters d'acide gras et de polyol tels que le stéarate de glycéryle et le tristéarate de sorbitan.

**[0056]** Ces compositions peuvent être plus ou moins fluides et avoir l'aspect d'une crème blanche ou colorée, d'une pommade, d'un lait, d'une lotion, d'un sérum, d'une pâte, d'une mousse. Elles peuvent éventuellement être appliquées sur la peau sous forme d'aérosol. Elles peuvent également se présenter sous forme solide.

**[0057]** Les compositions selon l'invention trouvent une application notamment comme compositions cosmétiques ou pharmaceutiques pour la peau, les muqueuses, les semi-muqueuses et/ou le cuir chevelu. Elles trouvent une application toute particulière en tant que produit de protection ou de soin de la peau du visage, du cou, des mains ou du corps, notamment en tant que composition anti-rides, anti-fatigue permettant de donner un coup d'éclat à la peau; on peut également envisager une application dans le domaine des compositions de maquillage de la peau du visage ou du corps, telles que les rouges à lèvres, les fonds de teint, les crèmes teintées; ou les compositions anti-solaires ou de bronzage artificiel.

**[0058]** L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

#### A/ Mesure du module de Young (ou module d'élasticité)

**[0059]** Le module de Young (module d'élasticité) est mesuré selon la norme ASTM Standards, volume 06.01 D 2370-92 'Standard Test Method for Tensile Properties of Organic Coatings'.

Le film déposé sur le support doit avoir une épaisseur d'environ 300 microns avant séchage. Après séchage pendant 7 jours à 21 °C et sous une humidité relative de 50%, on obtient un film ayant une épaisseur d'environ 100 microns.

Les échantillons mesurés ont une largeur de 5 mm et une épaisseur de 100 microns. La distance entre les mors est de 25 mm. La vitesse de traction est de 1000

mm par minute.

#### B/ Méthode de mesure de rétraction

**[0060]** Le principe consiste à mesurer avant traitement et après traitement la longueur d'une éprouvette de stratum cornéum isolé et de déterminer le pourcentage de rétraction de l'éprouvette.

On utilise des éprouvettes de 1 cm x 0,4 cm de stratum cornéum, d'épaisseur allant de 10 à 20 µm disposées sur l'extensiomètre MTT 610 commercialisé par la société DIASTRON.

L'éprouvette est placée entre 2 mâchoires puis laissée pendant 12 heures dans une atmosphère à 30°C et 40 % d'humidité relative.

On tracte à la vitesse de 2 mm/minute l'éprouvette d'une longueur comprise entre 5 et 10% de la longueur initiale pour déterminer la longueur  $L_1$  à partir de laquelle l'éprouvette commence à exercer une force sur les mâchoires et détectée par l'appareil.

On détend ensuite l'éprouvette puis on applique sur le stratum cornéum 2 mg d'une composition aqueuse à 7 % en poids de polymère. Après évaporation totale de la composition, on tracte l'éprouvette dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment pour déterminer également la longueur  $L_2$  pour l'éprouvette traitée.

**[0061]** Le pourcentage de rétraction est déterminé par le rapport :  $100 \times (L_2 - L_1)/L_1$ .

#### Exemple 1 : Préparation de l'initiateur

**[0062]** L'initiateur préparé est le 5,11,17,23,29,35,41,47-octa-2-propionylbromide-49,50,51,52,53,54,55,56-octatertiobutyl-calix(8)arène (M = 2378 g).

**[0063]** Les réactifs utilisés sont les suivants :

- 4-tertiobutyl-calix(8)arène (M = 1298g) comportant 8 motifs phénols (Aldrich) 15 g
- 2-bromopropionylbromide de formule  $\text{CH}_3\text{-CHBr-COBr}$  59,9 g
- triéthylamine 28 g
- tétrahydrofurane (THF) 120 g

**[0064]** Dans un ballon muni d'agitation et d'un thermomètre, on ajoute le 4-tbutyl-calix(8)arène et le solvant THF; on laisse sous agitation pendant 10 minutes à température ambiante.

On ajoute ensuite la triéthylamine, ce qui prend environ 15 minutes.

On ajoute alors le 2-bromopropionylbromide préalablement dissous dans le THF, à une température de 5°C environ, ce qui prend 1h30 environ.

On laisse sous agitation durant 12 heures au moins, à 5°C, puis on laisse progressivement remonter la température jusqu'à température ambiante.

On concentre la solution obtenue par évaporation du

THF. On précipite dans un mélange eau/glace, puis on extrait à l'éther éthylique et on sèche sur sulfate de magnésium.

On concentre la solution obtenue et on précipite dans un mélange méthanol/glace (90/10) dans un rapport composé/précipitant de 1/5.

On obtient 23 g de composé, se présentant sous forme de poudre, soit un rendement de 85%.

[0065] La caractérisation est effectuée par RMN/ GPC ou HPLC. Le composé obtenu présente des valeurs conformes à celles attendues.

### **Exemple 2 : Préparation d'un polymère-étoile à 8 branches dont chaque branche est un copolymère bloc**

#### **1/ Première étape : préparation d'un polymère-étoile à 8 branches de polyméthacrylate d'isobutyle**

[0066] Les réactifs employés sont les suivants:

- monomère 1: méthacrylate d'isobutyle ( $T_g = 53^\circ\text{C}$ ) 105 g
- monomère 2: acrylate de butyle ( $T_g = -50^\circ\text{C}$ ) 15 g
- initiateur (préparé selon l'exemple 1) (correspondant à  $4 \cdot 10^{-3}$  mole de RBr) 1,19 g
- CuBr (correspondant à  $4 \cdot 10^{-3}$  mol) 0,57 g
- Bipyridine (correspondant à  $8 \cdot 10^{-3}$  mol) 1,25 g

[0067] Les monomères sont préalablement distillés. Dans un réacteur hermétique, flambé et comportant une arrivée d'azote, on mélange les réactifs sauf les monomères, puis on ajoute le monomère 1.

On chauffe, sous azote, à  $120^\circ\text{C}$  environ puis on laisse réagir à  $120^\circ\text{C}$  pendant 4 heures, en coupant l'arrivée d'azote.

#### **2/ Deuxième étape : formation du deuxième bloc à l'extrémité de chaque branche**

[0068] On ajoute alors le monomère 2 et on laisse à nouveau réagir à  $120^\circ\text{C}$ , pendant 4 heures.

[0069] Après réaction, on laisse refroidir le mélange réactionnel; on obtient une solution visqueuse verte que l'on dissout dans le dichlorométhane. On passe la solution de polymère sur alumine neutre et on précipite la solution limpide obtenue dans un mélange méthanol/eau (80/20) dans un rapport polymère/précipitant de 1/5.

[0070] On obtient 95 g de polymère se présentant sous forme de produit visqueux, soit un rendement de 95%.

Ce polymère est un polymère-étoiles à 8 branches de polyméthacrylate d'isobutyle, dont chaque branche est un copolymère bloc: le calix(polyméthacrylate d'isobutyle-bloc-polyacrylate de butyle).

[0071] La caractérisation est effectuée par GPC: THF

équivalent polystyrène linéaire, détection diffusion de lumière: 304 000 g/mol (masse théorique: 240 000 environ); indice de polydispersité: 1,38.

Le polymère obtenu présente des valeurs conformes à celles attendues.

[0072] Rétractation du stratum cornéum: 1,1%,

### **Exemple 3 : Sérum anti-rides**

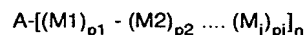
[0073] On prépare un sérum à appliquer sur le cou et le visage, comprenant:

- polymère de l'exemple 2, en solution à 7% en poids dans l'isododécane 100%

[0074] On obtient un sérum qui s'applique aisément sur la peau.

### **Revendications**

1. Polymère de structure en "étoiles" représentée par la formule suivante (I):



dans laquelle:

- A représente un centre multifonctionnel, de fonctionnalité "n", n étant un entier supérieur ou égal à 2,
- $[(M1)_{p1} - (M2)_{p2} \dots (Mi)_{pj}]$  représente une chaîne polymérique, aussi appelée "branche", constituée de monomères  $M_i$  polymérisés, identiques ou différents, ayant un indice de polymérisation  $p_j$ , chaque branche étant identique ou différente, et étant greffée de manière covalente sur ledit centre A,
- i étant supérieur ou égal à 1, et  $p_j$  étant supérieur ou égal à 2;

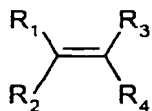
ledit polymère comprenant un ou plusieurs monomères  $M_i$  dont l'homopolymère correspondant présente une  $T_g$  supérieure ou égale à environ  $10^\circ\text{C}$ , de préférence supérieure ou égale à  $15^\circ\text{C}$ , et encore mieux supérieure ou égale à  $20^\circ\text{C}$ ;

- ce ou ces monomères  $M_i$  étant présents, dans le polymère final, en une quantité minimale d'environ 45% en poids, de préférence en une quantité comprise entre 55 et 99% en poids, et encore mieux en une quantité de 75-90% en poids, par rapport au poids total de monomères.

2. Polymère selon revendication 1, comprenant en outre un ou plusieurs monomères  $M_j$  dont l'homopolymère

polymère correspondant présente une Tg inférieure ou égale à environ 10°C, de préférence inférieure ou égale à 5°C, et encore mieux inférieure ou égale à 0°C; ce ou ces monomères Mj étant présents, dans le polymère final, en une quantité maximale d'environ 55% en poids, de préférence en une quantité comprise entre 1 et 45% en poids, et encore mieux en une quantité de 10-25% en poids, par rapport au poids total de monomères.

3. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les chaînes polymériques se présentent sous forme de blocs, de masse moléculaire comprise entre 500 et 2 000 000.
4. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les monomères sont choisis, seuls ou en mélange, parmi les composés à insaturation éthylénique, radicalairement polymérisables, répondant à la formule :



dans laquelle R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> sont, indépendamment les uns des autres, choisis parmi:

- un atome d'hydrogène;
  - un atome d'halogène;
  - un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, de préférence 1-6, plus préférentiellement 1-4, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes et/ou un ou plusieurs radicaux -OH;
  - un radical alcényle ou alkynyle, linéaire ou ramifié, ayant 2 à 10, de préférence 2-6, plus préférentiellement 2-4, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes;
  - un radical hydrocarboné cyclique (cycloalkyle) ayant 3 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, d'azote, de soufre, d'oxygène;
  - un radical choisi parmi CN, C(=Y)R<sup>5</sup>, C(=Y)NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, YC(=Y)R<sup>5</sup>, NC(=Y)R<sup>5</sup> cyclique, SOR<sup>5</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, OSO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, NR<sup>8</sup>SO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, PR<sup>5</sup><sub>2</sub>, P(=Y)R<sup>5</sup><sub>2</sub>, YPR<sup>5</sup><sub>2</sub>, YP(=Y)R<sup>5</sup><sub>2</sub>, NR<sup>8</sup><sub>2</sub> qui peut être quaternisé avec un groupe additionnel R<sup>8</sup>, aryle et hétérocyclyle.
- avec :
- Y représente O, S ou NR<sup>8</sup> (de préférence O),

- R<sup>5</sup> représente un radical alkyle, alkylthio, alcoxy, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone; un radical OH; un radical OM' avec M' = métal alcalin; un radical aryloxy ou un radical hétérocyclyloxy;
- R<sup>6</sup> et R<sup>7</sup> représentent, indépendamment l'un de l'autre, H ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone; étant donné que R<sup>6</sup> et R<sup>7</sup> peuvent être joints pour former un groupe alkylène ayant 2-7, de préférence 2-5, atomes de carbone;
- R<sup>8</sup> représente H; un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone ou un radical aryle;

- un radical -COOR dans lequel R est un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, de préférence 1-6, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes;
- un radical -CONHR' dans lequel R' est l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20, de préférence 1-6, atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes, azotes et/ou oxygènes;
- un radical -OCOR\* dans lequel R\* est l'hydrogène ou un radical hydrocarboné, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 20 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes, azotes et/ou oxygènes;
- un radical comprenant au moins un atome de silicium, et notamment des radicaux tels que : un radical -R-siloxane; un radical -CONHR-siloxane; un radical -COOR-siloxane ou un radical -OCO-R-siloxane, dans lesquels R est un radical alkyle, alkylthio, alcoxy, aryloxy ou hétérocyclyloxy, linéaire ou ramifié, ayant 1-20 atomes de carbone.
- les radicaux R<sup>1</sup> et R<sup>3</sup> pouvant être reliés entre eux de manière à former un cycle de formule (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, qui peut être substitué par un ou plusieurs halogènes et/ou oxygènes et/ou azote, et/ou par des radicaux alkyles ayant 1 à 6 atomes de carbone.

5. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les monomères sont choisis parmi :

- les esters acryliques ou méthacryliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires, ramifiés, cycliques et/ou d'alcools aromatiques, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> tel que le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de propyle, le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle ;

- les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tels que le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle ou le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle;
  - les (méth)acrylates d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol, de polyéthylèneglycol, à extrémité hydroxyle ou éther;
  - les esters vinyliques, allyliques ou méthallyliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou cycliques en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et/ou d'alcools aromatiques, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tels que l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le benzoate de vinyle, le tertio-butyl benzoate de vinyle;
  - la N-vinylpyrrolidone; la vinylcaprolactame; les vinyl N-alkylpyrroles ayant 1 à 6 atomes de carbone; les vinyl-oxazoles; les vinyl-thiazoles; les vinylpyrimidines; les vinylimidazoles; les vinyl cétones;
  - les amides (méth)acryliques obtenues à partir d'amines aliphatiques, linéaires, ramifiées, cycliques et/ou d'amines aromatiques, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> telles que le tertibutylacrylamide; les (méth)acrylamides tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, les dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) (méth)acrylamides;
  - les oléfines tels que l'éthylène, le propylène, le styrène ou le styrène substitué;
  - les monomères acryliques ou vinyliques fluorés ou perfluorés, notamment les esters (méth)acryliques à motifs perfluoroalkyle;
  - les monomères comportant une fonction amine sous forme libre ou bien partiellement ou totalement quaternisée tels que le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, le diméthylaminoéthyl méthacrylamide, la vinylamine, la vinylpyridine, le chlorure de diallyldiméthylammonium;
  - les carboxybétaïnes ou les sulfobétaïnes obtenues par quaternisation partielle ou totale de monomères à insaturation éthylénique comportant une fonction amine par des sels de sodium d'acide carboxylique à halogénure mobile (chloroacétate de sodium par exemple) ou par des sulfones cycliques (propane sulfone);
  - les (méth)acrylates ou (méth)acrylamides siliconés, notamment les esters(méth)acryliques à motifs siloxane;
  - leurs mélanges.
6. Polymère selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les monomères sont choisis parmi :
- les esters (méth)acryliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>;
  - les esters (méth)acryliques en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> à motifs perfluoroalkyle;
  - les esters(méth)acryliques en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> à motifs siloxane;
  - les amides (méth)acryliques obtenues à partir d'amines aliphatiques, linéaires, ramifiées, cycliques et/ou d'amines aromatiques, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> telles que le tertibutylacrylamide; les (méth)acrylamides tels que l'acrylamide, le méthacrylamide, les dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) (méth)acrylamides;
  - les esters vinyliques, allyliques ou méthallyliques obtenus à partir d'alcools aliphatiques, linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou cycliques en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;
  - la vinylcaprolactame;
  - le styrène éventuellement substitué;
  - leurs mélanges.
7. Polymère selon l'une des revendications précédentes, permettant l'obtention d'un film ayant la caractéristique physico-chimique suivante : une rétraction du stratum comeum isolé supérieure à environ 1%, de préférence supérieure ou égale à 1,1%, mesurée à l'aide d'un dermomètre, à 30°C, sous une humidité relative de 40%, pour une concentration de 7% de polymère dans un solvant tel que l'isodécane ou l'eau.
8. Polymère selon l'une des revendications précédentes, permettant l'obtention d'un film ayant un module d'élasticité (module de Young) compris entre 10<sup>8</sup> et 9.10<sup>8</sup> Pa (ou N/m<sup>2</sup>), de préférence compris entre 5.10<sup>8</sup> et 8,5.10<sup>8</sup> Pa, préférentiellement compris entre 10<sup>9</sup> et 8.10<sup>9</sup> Pa.
9. Composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un polymère tel que défini à l'une des revendications 1 à 8.
10. Composition selon la revendication 9, se présentant sous la forme d'une composition cosmétique ou pharmaceutique, comprenant un milieu cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable.
11. Composition selon l'une des revendications 9 à 10, dans laquelle le polymère est présent en une quantité comprise entre 1-95% en poids de matière sèche, par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 1,5-90% en poids et préférentiellement entre 2-50% en poids.
12. Composition selon l'une des revendications 9 à 11, comprenant par ailleurs un agent auxiliaire de filmification, tel qu'un agent plastifiant et/ou un agent de coalescence.
13. Composition selon l'une des revendications 9 à 12, dans laquelle le polymère est présent dans le milieu sous forme dissoute ou en dispersion, dans une phase aqueuse, organique, hydroorganique notam-

ment alcoolique ou hydroalcoolique,

14. Composition selon l'une des revendications 9 à 13, se présentant sous forme d'émulsions huile-dans-eau, eau-dans-huile ou multiple; de dispersions aqueuses, huileuses ou en milieu solvant; de solutions aqueuses, hydroalcooliques, huileuses ou en milieu solvant; de gels aqueux ou huileux; de micro-émulsions; de microcapsules; de microparticules ou de dispersions vésiculaires de type ionique ou non ionique; sous forme fluide, épaissie ou gélifiée, semi-solide, pâte souple; sous forme solide telle que de stick ou bâton. 5 10
15. Composition selon l'une des revendications 9 à 14, se présentant sous la forme d'un produit de protection ou de soin de la peau du visage, du cou, des mains ou du corps, notamment en tant que composition anti-rides, anti-fatigue permettant de donner un coup d'éclat à la peau; d'une composition de maquillage de la peau du visage ou du corps, telle que rouge à lèvres, fond de teint, crème teintée; d'une composition anti-solaire ou de bronzage artificiel. 15 20
16. Procédé de traitement cosmétique de la peau du visage, du cou, des mains et/ou du corps, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur ceux-ci une composition cosmétique selon l'une des revendications 9 à 15. 25 30
17. Procédé de traitement cosmétique d'une peau ridée consistant à appliquer sur celle-ci une composition cosmétique selon l'une des revendications 9 à 15 en une quantité efficace pour estomper la ride ou la ridule par effet tenseur. 35
18. Utilisation d'au moins un polymère selon l'une des revendications 1 à 9, dans une composition cosmétique ou pour la préparation d'une composition pharmaceutique pour diminuer, effacer, camoufler et/ou estomper les rides et/ou les ridules de la peau. 40

45

50

55



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 00 40 0584

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
X	WO 86 00626 A (DU PONT) 30 janvier 1986 (1986-01-30) * exemples 8,10,11 *	1-6	C08F293/00 C08G81/02 A61K7/02
X	US 5 804 664 A (JACOB SUNNY ET AL) 8 septembre 1998 (1998-09-08) * colonne 6, ligne 45 - colonne 7, ligne 19; revendications 1,6 *	1-6	
X	DE 196 02 540 A (BASF AG) 31 juillet 1997 (1997-07-31) * colonne 2, ligne 12-14 * * colonne 2, ligne 56-58 *	1-6	
X	DE 43 28 004 A (BASF AG) 23 février 1995 (1995-02-23) * colonne 2, ligne 5-16; revendication 1 *	1-6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C08F C08G A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>4 août 2000</b>	Examineur <b>Meulemans, R</b>
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.92 (P/C/C02)



**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 00 40 0584

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

04-08-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 8600626 A	30-01-1986	AT 48005 T	15-12-1989
		AU 583045 B	20-04-1989
		AU 4547585 A	10-02-1986
		BR 8506816 A	25-11-1986
		CA 1253271 A	25-04-1989
		DE 3574260 D	21-12-1989
		DK 98486 A	04-03-1986
		EP 0188539 A	30-07-1986
		ES 544853 D	16-11-1986
		ES 8700865 A	01-02-1987
		HK 24390 A	06-04-1990
		JP 6067969 B	31-08-1994
		JP 61502610 T	13-11-1986
		KR 9102473 B	23-04-1991
		NO 860802 A	04-03-1986
		US 4659782 A	21-04-1987
		US 4659783 A	21-04-1987
		ZA 8505083 A	25-03-1987
		US 4695607 A	22-09-1987
		US 4794144 A	27-12-1988
		US 4810756 A	07-03-1989
US 5804664 A	08-09-1998	AU 3974897 A	25-02-1998
		DE 19781927 T	08-07-1999
		WO 9805691 A	12-02-1998
DE 19602540 A	31-07-1997	AU 1593997 A	20-08-1997
		CN 1209817 A	03-03-1999
		DE 59700372 D	30-09-1999
		WO 9727233 A	31-07-1997
		EP 0876414 A	11-11-1998
		ES 2135977 T	01-11-1999
		JP 2000504043 T	04-04-2000
DE 4328004 A	23-02-1995	AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**